

DERWENT-ACC-NO: 1978-69425A

DERWENT-WEEK: 197839

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Determining concns. of tri- and hexavalent chromium ions
- by measuring absorbence at two specific wavelengths

PATENT-ASSIGNEE: KYOTO DENSHI KOGYO[KYOTN] , SUMITOMO METAL
IND LTD[SUMQ]

PRIORITY-DATA: 1977JP-0010150 (January 31, 1977)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|---------------|-----------------|----------|-------|----------|
| JP 53095695 A | August 22, 1978 | N/A | 000 | N/A |

INT-CL (IPC): G01N021/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 53095695A

BASIC-ABSTRACT:

A method of determining the concn. of Cr⁶⁺ and Cr³⁺ ions in a chromate treating bath for Zn-plated steel consisting mainly of Cr⁶⁺ ions comprises determining the absorbances of the chromate treating bath at the two wave lengths of (a) 630 mm at which Cr⁶⁺ ion exhibits no absorbence and (b) is approx. 540 mm at which the wave characteristics of Cr³⁺ ion exhibits almost equal absorbence to that at about 630 mm and analysing simultaneously the concn. of Cr⁶⁺ ion and Cr³⁺ ion by computing.

Continuous automatic analysis using a simple computing circuit can be effected.

TITLE-TERMS: DETERMINE CONCENTRATE TRI HEXAVALENT CHROMIUM
ION MEASURE ABSORB
TWO SPECIFIC WAVELENGTH

ADDL-INDEXING-TERMS:

TRIVALENT ZINC@ PLATE STEEL CHROMATE TREAT

DERWENT-CLASS: M11 S03

CPI-CODES: M14-D03;

公開特許公報

昭53—95695

⑤Int. Cl.²
G 01 N 21/02

識別記号

⑥日本分類
113 D 14庁内整理番号
6807—49④公開 昭和53年(1978)8月22日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

②亜鉛メッキ鋼板クロメート処理浴中の Cr^{4+} 、 Cr^{3+} イオン濃度測定方法

①特 願 昭52—10150

②出 願 昭52(1977)1月31日

⑦発 明 者 西原実

尼崎市西長洲本通1の3 住友
金属工業株式会社中央技術研究
所内

同

猪熊康夫

尼崎市西長洲本通1の3 住友
金属工業株式会社中央技術研究
所内

⑧発 明 者 遠藤丈

尼崎市西長洲本通1の3 住友
金属工業株式会社中央技術研究
所内

同

石原進介

京都市南区吉祥院新田二ノ段町
68 京都電子工業株式会社内

⑨出 願 人 住友金属工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

同

京都電子工業株式会社

京都市南区吉祥院新田二ノ段町
68

⑩代 理 人 弁理士 溝上満好 外1名



明 細 書



明 細 書

1. 発明の名称

亜鉛メッキ鋼板クロメート処理浴中の Cr^{4+} 、 Cr^{3+}
イオン濃度測定方法

2. 特許請求の範囲

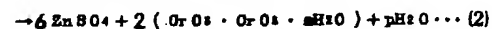
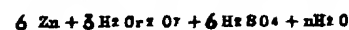
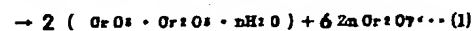
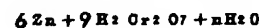
(1)、 Cr^{4+} イオンを主成分とする亜鉛メッキ鋼板クロメート処理浴中に共存する Cr^{4+} イオン及び Cr^{3+} イオンの濃度を測定する場合、 Cr^{4+} イオンが吸光度を示さない波長630nm付近と、 Cr^{3+} イオンが示す吸光度の波長特性において前記波長630nm付近とほぼ等しい吸光度を示す波長540nm付近との両波長における前記クロメート処理浴の吸光度を測定し、かつ演算により Cr^{4+} イオン及び Cr^{3+} イオンの濃度の同時分析を行なうようにしたことを特徴とする亜鉛メッキ鋼板クロメート処理浴中の Cr^{4+} 、 Cr^{3+} イオン濃度測定方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、 Cr^{4+} イオンを主成分とする亜鉛メッキ鋼板クロメート処理浴中に共存する Cr^{4+} イオン

及び Cr^{3+} イオンの濃度を測定する場合、 Cr^{4+} イオンが吸光度を示さない波長630nm付近と、 Cr^{3+} イオンが示す吸光度の波長特性において前記波長630nm付近とほぼ等しい吸光度を示す540nm付近との両波長における前記クロメート処理浴の吸光度を測定し、演算により Cr^{4+} イオン及び Cr^{3+} イオンの濃度の同時分析を行なうようにした亜鉛メッキ鋼板クロメート処理浴中の Cr^{4+} 、 Cr^{3+} イオン濃度測定方法に関する。

亜鉛メッキ鋼板の白錆発生の防止のため、 Cr^{4+} イオン浴中に亜鉛メッキ鋼板を通し、表面にクロメート被膜を生成させることが行なわれている。亜鉛メッキ中のZnとクロメート処理浴中の Cr^{4+} イオンとの反応は、(1)式及び(2)式で示される。



Znメッキ表面には Cr の水和酸化物の被膜が形成され、一方クロメート浴中に Zn^{2+} イオンが溶出す

る。浴中に溶解する Zn は Cr^{4+} イオンに対して還元剤として作用するため、 Zn^{2+} イオンが増すことは Cr^{4+} イオンが減少して Cr^{3+} イオンが増加することを意味する。良好なクロメート被膜を得るためには、 Cr^{4+} イオンの濃度の影響は極めて大である。さらに溶出した Zn^{2+} イオン及び Cr^{4+} イオンの還元により生成した Cr^{3+} イオン濃度も良好なクロメート被膜の生成に悪影響を及ぼす。したがって、後者の Zn^{2+} と Cr^{3+} の両イオンの濃度が増加するとクロメート被膜が悪くなるので、ある一定量以下に抑える必要がある。このためクロメート浴中の Cr^{4+} 及び Cr^{3+} のイオン濃度を管理する必要がある。

従来、クロメート浴の管理は、 Cr^{4+} イオンの濃度管理のみで行なわれており、それも作業員が一日数回試料を採取し、これを化学分析表により Cr^{4+} イオンを測定して管理していた。この方法によれば、クロメート被膜の性能低下を来す Cr^{3+} イオンの濃度管理ができず、又、浴中の Cr^{4+} イオンの濃度調節が間歇的であるため、 Cr^{4+} イオンの濃度変動が大きく、品質の安定した良質のクロメート被

膜の製造管理が困難であつた。

本発明は、これらの点を改善するため、クロメート浴中の Cr^{4+} 及び Cr^{3+} イオン濃度を簡単に測定する方法を提供するものであり、以下本発明の方法の基本的原理及び本発明の方法を応用した連続自動分析装置の1例を添付図面を参照して詳細に説明する。

同一溶液中に2種以上の呈色化学種が存在する場合、これらを単離することなく2ヶ所以上の波長で吸光度を測定し、連立方程式を解くことにより同時定量が可能なのは周知の事実である。例えば、濃度 Ox 及び Oy の x 及び y の2種の呈色成分が共存している場合について考えれば(3)式及び(4)式が成立する。

$$A\lambda_1 = a_{x1} Ox + a_{y1} Oy \quad \dots (3)$$

$$A\lambda_2 = a_{x2} Ox + a_{y2} Oy \quad \dots (4)$$

ここで、

$A\lambda_1$: 波長 λ_1 における吸光度

$A\lambda_2$: 波長 λ_2 における吸光度

a_{x1} : 波長 λ_1 における x の吸光係数

a_{x2} : 波長 λ_2 における x の吸光係数

a_{y1} : 波長 λ_1 における y の吸光係数

a_{y2} : 波長 λ_2 における y の吸光係数

(3)式及び(4)式において $A\lambda_1$ 、 $A\lambda_2$ 、 a_{x1} 、 a_{x2} 、 a_{y1} 及び a_{y2} は実験的に測定可能であるので(3)式と(4)式の連立方程式を解くことにより、 Ox 及び Oy は測定可能となる。

二波長演算方式により、 Cr^{4+} 及び Cr^{3+} イオンの同時分析を行なうことは理論的には(3)式及び(4)式に示したように可能であるが、実際には現場の管理分析表の装置を製作する場合に、演算回路が複雑となり、又製作した装置のゼロ、スパン調整を標準溶液を用いて行なう操作が煩雑となる等の問題が生じる。そこでこれらの欠点を改善するため、 Cr^{4+} 及び Cr^{3+} のイオン濃度の連続自動分析装置を製作するに当たり、(3)式と(4)式の簡素化を図つた。

第1図は、高濃度域の Cr^{4+} 及び Cr^{3+} イオンの吸光曲線を示している。(3)式及び(4)式において、 x 成分を Cr^{4+} イオン、 y 成分を Cr^{3+} イオンとした場

合、 $a_{x2} = 0$ 、 $a_{y1} = a_{y2}$ の条件が得られるならば、

(3)式と(4)式は(5)式と(6)式のように簡素化できる。

$$A\lambda_1 = a_{or1} Cr^{4+} + a_{or1} Cr^{3+} + a_{or1} Cr^{4+} \dots (5)$$

$$A\lambda_2 = a_{or1} Cr^{4+} + a_{or1} Cr^{3+} \dots (6)$$

(5)式と(6)式が成立するための条件を満たしている波長の一例は、第1図に示しているように、 $\lambda_1 = 540m\mu$ と $\lambda_2 = 630m\mu$ の組合せである。このように(5)式と(6)式が成立するための条件を満たしている1組の波長を使用すれば、分析計の演算回路は簡素化され、又ゼロ・スパン調整も簡単に実行できる。 $a_{y1} = a_{y2}$ の場合でも、 $a_{x2} = 0$ の条件が満たされるならば、簡単なゲイン調整により(5)式と(6)式の適用は可能である。第2図はこれらの原理に基づいて二波長演算方式による Cr^{4+} 及び Cr^{3+} のイオン濃度の同時分析を行なう連続自動分析装置の光度計部の電気回路図を示している。

同図において、厳密にコントロールされた直流電源によつて点灯されたタングステンランプ(1)の光は集光レンズ及びスリット(2)を通り、 Cr^{4+} 及び Cr^{3+} イオンが共存しているクロメート処理液が透

統して流入している光学ガラスでできた試料セル(3)に入り、 Or^{4+} 及び Or^{2+} イオンによつて吸収され、減光した光はヘーフミラー(4)によつて二光路に分けられ、一方の光は Or^{2+} イオンの濃度を測定するため、 Or^{2+} イオンのみによつて吸収される波長638nm付近のみを透過する干渉フィルター(5)を通り、フォトセル(6)に達する。フォトセル(6)は Or^{2+} イオン濃度に比例した量のみで減光した光の量に比例した電流をプリアンプ(7)に導入する。プリアンプ(7)を出た電流は、スイッチ(8)及びポテンシオメータ(9)により零点調整が自動的に行なわれている増幅器(10)に入り、該増幅器(10)及び増幅器(11)により増幅され、ゲイン調整器(12)でゲイン調整が行なわれたのち、リニアライザー(13)に入り、 Or^{2+} イオン濃度と電流の関係が直線関係とされ、メーター(14)により濃度(ppm又は%)の形で表示され、また増幅器(10)を介して記録計又はコンピューターに導入される。

ヘーフミラー(4)で分割された他方の光は、 Or^{4+} イオン濃度測定用であり、 Or^{4+} イオンと Or^{2+} イオ

ンによつて減光された光は、 Or^{4+} イオンによる吸収が干渉フィルター(5)による吸収とほとんど同じになる波長540nm付近のみを透過する干渉フィルター(5)を通り、フォトセル(6)で電流に変換され、プリアンプ(7)を出た電流はスイッチ(8)およびポテンシオメータ(9)により前記と同様零点調整された増幅器(10)及び増幅器(11)を通り、ゲイン調整器(12)でゲイン調整され、リニアライザー(13)で Or^{4+} イオン濃度と電流の関係が直線化されたのち、 Or^{4+} イオン濃度分を消去するため、ゲイン調整器(12)及び増幅器(11)を通過して来た電流分を増幅器(10)で差し引き、残りの電流、すなわち Or^{4+} イオン濃度に比例した電流はメーター(14)により濃度(ppm又は%)の形で表示され、又、増幅器(11)を介して記録計又はコンピューターに導入される。

つぎに本発明の Or^{4+} 、 Or^{2+} イオン濃度測定方法を応用した連続自動分析装置をその概略を示す第3図とそれに説明する。なお、同図における光度計部が前述した電気回路部に相当する。

クロマト処理液から連続的に採取された試料

自動的に作動する。

波長638nmと546nmの二組の干渉フィルターを使用し、本発明の方法により合成スベン溶液によりスベン値を測定した結果、(3)式及び(4)式の a_{x1} 、 a_{x2} 、 a_{y1} 及び a_{y2} はそれぞれ $a_{x1}=0.7504$ (Or^{4+} : 100000ppm)、 $a_{x2}=0$ (Or^{4+} : 100000ppm)、 $a_{y1}=0.266$ (Or^{2+} : 1000ppm)及び $a_{y2}=0.217$ (Or^{2+} : 1000ppm)であり、第2図における Or^{4+} 消去係数 r の値($=a_{y1}/a_{y2}$)は1.23であつた。以上の0点及びスベン調整に従つてクロマト処理液を測定した結果下記に示す第1表、及び第4図、第5図に示す分析結果を得た。

第 1 表

| No | メーター指示値(ppm) | | 手 分 析(ppm) | |
|----|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Or^{4+} | Or^{2+} | Or^{4+} | Or^{2+} |
| 1 | 5900 | 775 | 5843 | 785 |
| 2 | 3943 | 760 | 3913 | 742 |
| 3 | 1900 | 755 | 1913 | 742 |
| 4 | 5900 | 380 | 5904 | 384 |
| 5 | 5900 | 190 | 5878 | 192 |

溶液は、ポンプ(1)により吸引され、沈殿物等の浮遊物質は別除去され、恒温槽(2)に送り込まれる。恒温槽(2)で一定温度となつた試料溶液は、脱気及び過剰溶液の除去のため、脱気槽(3)に送られ、そこから試料溶液は自然落下により光度計(4)を通り、吸光度が測定される。0点校正をするときには電磁弁(5)が閉鎖され、希硫酸槽(6)の電磁弁が開放され、希硫酸が光度計(4)に送り込まれ、セルが洗浄される。つぎに電磁弁(5)が閉鎖され、電磁弁(6)が開放され、純水槽(7)から光度計(4)に純水が自然落下により送り込まれる。この操作を数回繰り返したのち、純水における吸光度を測定し、0点とする。またスベン調整の場合には、電磁弁(5)が閉鎖され、希硫酸槽(6)の電磁弁が開放され、希硫酸が光度計(4)に送り込まれ、セルが洗浄される。つぎに電磁弁(5)が閉鎖され、スベン溶液槽(8)の電磁弁が開放され、スベン溶液が光度計(4)に送り込まれる。この操作を数回繰り返したのち、スベン溶液の吸光度を測定し、スベンを調整する。スベン調整以外の全ての操作はタイマー設定により

| | | | | |
|----|------|-----|------|-----|
| 6 | 5800 | 120 | 5878 | 122 |
| 7 | 2880 | 765 | 2904 | 750 |
| 8 | 2900 | 400 | 2904 | 401 |
| 9 | 3000 | 168 | 2956 | 175 |
| 10 | 5920 | 30 | 5918 | 35 |
| 11 | 4452 | 150 | 4452 | 157 |
| 12 | 4480 | 410 | 4435 | 393 |
| 13 | 4850 | 780 | 4913 | 777 |
| 14 | 3000 | 590 | 2956 | 567 |
| 15 | 5900 | 600 | 5918 | 611 |

なお第1表より手分析との比較精度は、標準偏差にして26 ppm (Or^{4+})及び8 ppm (Or^{3+})と非常に良好であり、又第4図及び第5図より手分析との間に偏りがなく、しかも Or^{4+} と Or^{3+} との間に相互干渉のないことも確認できた。

つぎに本発明の方法の特長は、第2図のポリウム40により波長638nmにおける吸光度に1.2るを乗じた量を546nmの吸光度から差し引いて Or^{4+} イオンの吸光度を求めているので Or^{4+} イオンの測定値は、スラッジ等の浮遊物質及び気泡に基

以上のように、本発明の亜鉛メッキ鍍板クロメート処理浴中の Or^{4+} 、 Or^{3+} イオン濃度測定方法によれば、演算回路の簡単な連続自動分析装置の製作が可能であり、さらに製作した装置はクロメート浴原液を希釈する必要がなく、構造が簡単になるので、スパン調整、保守等が容易となり、さらに長期安定運転が可能となり、測定結果の信頼度も高くなる。さらに該装置によりクロメート処理浴中の Or^{4+} 及び Or^{3+} イオンの濃度を連続的に管理することができ、良好なクロメート被膜の亜鉛メッキ鍍板を得ることができるものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は Or^{4+} 及び Or^{3+} イオンの吸光曲線及び最適測定波長 λ_1 、 λ_2 を示す図、第2図は本発明の方法を応用した Or^{4+} 及び Or^{3+} イオン濃度連続自動分析装置の光度計部の電気回路図、第3図は該連続自動分析装置の構成図、第4図及び第5図は、 Or^{4+} イオン及び Or^{3+} イオンにつき、該装置による測定結果と手分析による測定結果の相関関係を示す図、第6図は吸光度測定セルに直接クロメート処理

特開昭53-95695(4)

液を導入した場合の測定結果を示す図であり、 Or^{4+} イオンの分析値では浮遊物質及び気泡の影響が大きく現われ、 Or^{3+} イオンの分析値ではこれらの影響が大幅に緩和されている。

ずく影響を大幅に軽減して分析精度の向上を計っているところにある。その一例として、第6図のフィルタ40、40を取り外し、吸光度測定セルに直接クロメート処理液を導入して測定した結果を第6図に示す。第6図からわかるように、 Or^{4+} イオンの指示値は浮遊物質及び気泡の影響を大きく受けているが、 Or^{3+} イオンの指示値はこれらの影響がほとんど検出されない程度にまで緩和できたことが分る。次に Or^{4+} 及び Or^{3+} イオンの吸光曲線は本質的に液温の影響を受け、第1図に示した Or^{4+} 及び Or^{3+} の吸光度のピークは液温の上昇とともに長波長側へずれ、測定値を高値にする傾向を示す。本発明の方法による測定結果では、液温を1℃上昇させることにより、 Or^{4+} イオンは53 ppm、 Or^{3+} イオンは3 ppm高値を示すことがわかった。したがって液温は±0.5℃以内に厳密にコントロールすることにより、分析精度は十分に維持できる。本発明の方法を応用した前記自動分析装置は±0.5℃以内にコントロールして稼働させ、製造プロセスの要求精度を十分に維持している。

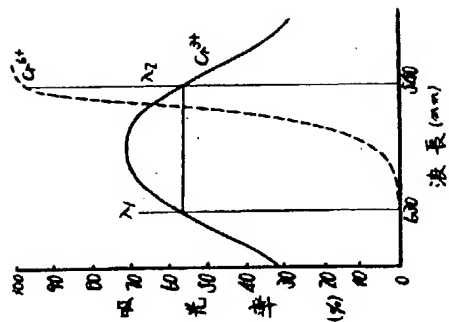
特許出願人 住友金属工業株式会社

特許出願人 京都電子工業株式会社

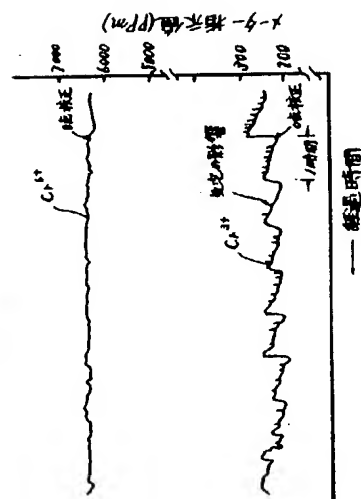
代理人 溝上満好

同 溝上英奈子

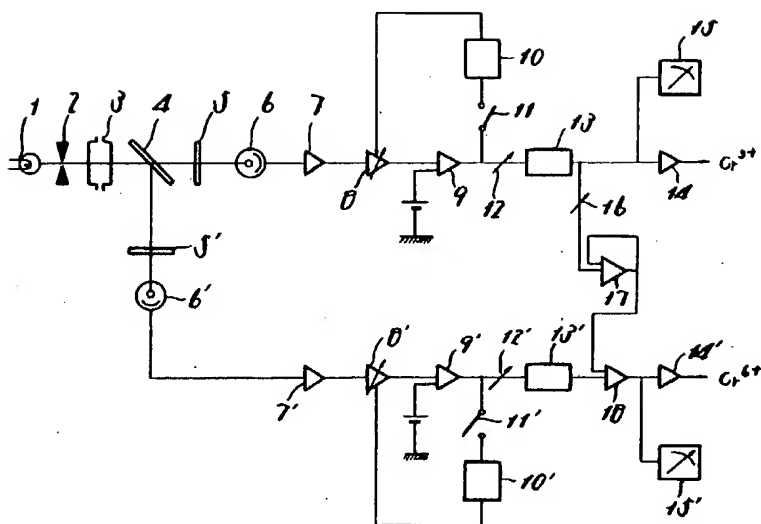
第1圖



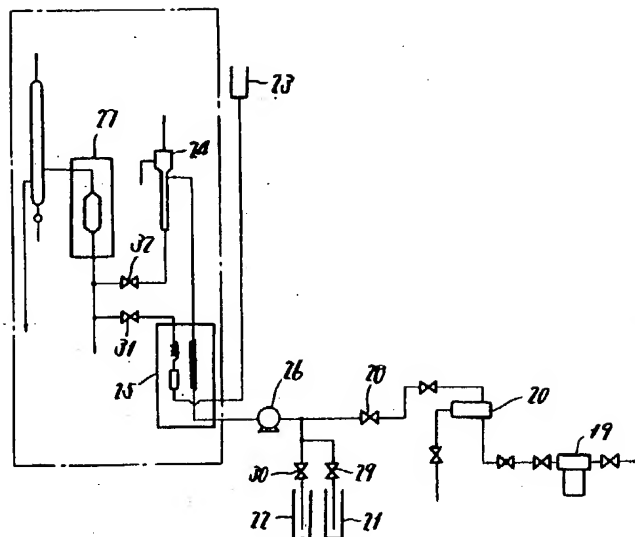
第6圖



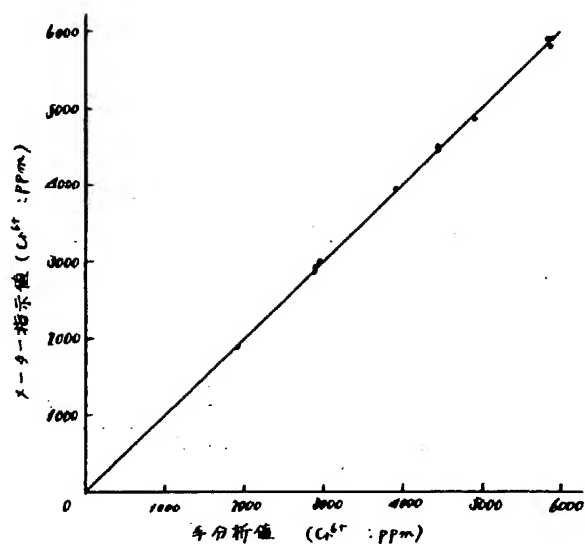
第7圖



第3圖



第4圖



第5圖

